

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

Reference (3)

T. Tansuabe

103 on method

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63181305 A**

(43) Date of publication of application: 26 . 07 . 88

(51) Int. Cl.

**H01F 41/22****C23C 16/40****C23C 16/50****C30B 25/02****C30B 29/26**

(21) Application number: 62012900

(22) Date of filing: 22 . 01 . 87

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor: **TORII HIDEO  
FUJII TERUYUKI  
AOKI MASAKI  
AOKI NOBUYUKI  
OCHIAI KEIICHI**(54) **MANUFACTURE OF IRON OXIDE VERTICALLY  
MAGNETIZED THIN FILM**

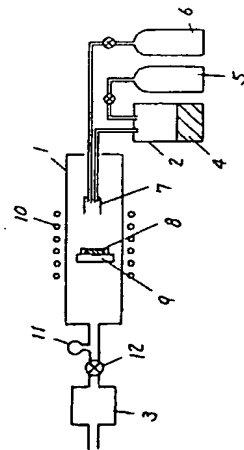
COPYRIGHT: (C)1988,JPO&amp;Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To improve magnetic characteristics by plasma-exciting and chemically evaporating an oxygen mixed gas with vapor wherein only an organic iron compound is heated and vaporized or the mixed vapor of this vapor and another vapor wherein a different sort of organic metal compound is heated and vaporized.

**CONSTITUTION:** Vapor wherein an organic iron compound is heated and vaporized or the mixed vapor of this vapor and another vapor wherein an organic metal compound 4 of such as CO, Ni, Mn or Zn is used for a raw material gas and an oxygen gas is selected for a reaction gas. By a method of plasma-exciting and chemically evaporating the mixed gas of the raw material gas and the reaction gas, a film structure wherein a specific crystallographical plane consisting of dense pillar-shaped particles grown in the vertical direction of a ground substrate 8 is orientated with priority can be obtained. This improves magnetic characteristics.

magnetic characteristics in



oxide →

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月26日

H 01 F 41/22  
C 23 C 16/40  
16/50  
C 30 B 25/02  
29/26

7354-5E  
6554-4K  
6554-4K  
P-8518-4G  
8518-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 酸化鉄垂直磁化薄膜の製造方法

⑯ 特 願 昭62-12900

⑰ 出 願 昭62(1987)1月22日

⑱ 発 明 者	鳥 井 秀 雄	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	藤 井 映 志	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	青 木 正 樹	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	青 木 延 之	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	落 合 圭 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1、発明の名称

酸化鉄垂直磁化薄膜の製造方法

2、特許請求の範囲

(1) 有機鉄化合物のみを加熱気化した蒸気、あるいは、前述蒸気に別種の有機金属化合物を加熱気化した蒸気の混合蒸気に、酸素ガスを混合した混合ガスをプラズマ励起して化学蒸着 (CVD) することによって製造することと特徴とし特定の結晶学的な面が優先配向しており、かつその結晶学的な面を保ったまま下地の基板に対して垂直方向に柱状に成長して生成した微細な柱状粒子を密に下地基板に敷きつめた形状の膜構造をもつことを特徴とするスピンコート型結晶構造の酸化鉄垂直磁化薄膜の製造方法。

(2) 有機鉄化合物が、鉄 (Ⅲ) アセチルアセトナート、鉄 (Ⅲ) トリフルオロアセチルアセトナート、鉄 (Ⅲ) ヘキサフルオロアセチルアセトナートなどのβ-ジケトン系鉄錯体であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の酸化鉄垂直磁化薄膜の製造方法。

鉄垂直磁化薄膜の製造方法。

(3) 有機鉄化合物が、フェロセンあるいは、ビニルフェロセンのようなフェロセン誘導体などの鉄シクロペンタジエニル系化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の酸化鉄垂直磁化薄膜の製造方法。

(4) 有機金属化合物がコバルトアセチルアセトナートやニッケルアセチルアセトナートやマンガニアセチルアセトナートや亜鉛アセチルアセトナートなどのβ-ジケトン系化合物、あるいはコバルトセンなどシクロペンタジエニル系化合物であり、コバルト化合物、あるいはニッケル化合物、あるいはマンガニ化合物、あるいは亜鉛化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の酸化鉄垂直磁化薄膜の製造方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、高密度磁気記録方式として注目されている垂直磁気記録方式の媒体に発展でき、かつ耐環境性に優れた特定の結晶軸方向に、す

なわち結晶学的な面が優先配向して、かつ、その面を保ったまま下地の基板に対して垂直方向に柱状に成長して生成した微細な柱状粒子を密に下地基板に敷きつめた形状の膜構造をもつスピネル型結晶構造の酸化鉄垂直磁化薄膜の製造方法を提供するものである。

#### 従来の技術

従来から超高密度磁気記録用媒体には、磁性粉の塗布型媒体よりも磁性体の連続薄膜を用いた媒体の方が通っているとされ盛んに研究されている。そして磁性体連続薄膜の製造方法として、真空蒸着法あるいはスパッタ法が主に用いられている。材料的には、従来からCo-Cr系などの合金薄膜が特に垂直磁化膜になり易く、超高密度磁気記録方式として注目されている垂直磁気記録用の媒体に成り得るポテンシャルがあるとして、非常に多くの研究者が検討して来た。しかし、空気中の湿気などによって磁性膜が腐蝕するなど、耐環境性の面で多くの問題を含んでいることがわかり、実用化のために、表

面に別種の非磁性酸化物層をコーティングするなどの手段によって耐蝕性を向上させようという試みがなされているが、磁性媒体として、製造工程が複雑になるなどの新たな問題も発生し、まだまだ多くの問題をかかえているのが現状である。これに比べて、スピネル型の結晶構造をもつ酸化鉄である $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) や $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ガンマ酸化鉄) は、それ自身がフェリ磁性を示す酸化物であり、特に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は耐環境性に極めて優れた性質をもっており、塗布型磁性媒体の磁性粉として使用されているなどの長い実績があることから最近、高い関心を集めていて、これらのスピネル型酸化鉄の磁性薄膜媒体の製造がいろいろ検討されている。

従来、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  薄膜は、スパッタ法で作製されていた。金属鉄のターゲットを用い、酸素ガスを流しつつスパッタする反応スパッタ法により、まず、非磁性でコランダム型の結晶構造を持つ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (アルファ酸化鉄)

の薄膜を作製し、これを水素気流中で還元してスピネル型の結晶構造を持つ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に変態させ、これをわずかに酸化させて、同じ結晶構造をもつ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の連続膜を作製するのが一般的であった(例えばジェー、ケイ、ホワード、ジャーナル オブ バキューム サイエンス テクノロジー A, 4 巻, 1 ページ

1986 年, (J. K. Howard, J. Vac. Sci. Technol. A, 1, 1, 1986))。

#### 発明が解決しようとする問題点

上記したスパッタ法による $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  連続膜の作製は、ターゲット材として金属鉄を用い、酸素ガスを少し導入したチャンバー内で反応スパッタリングを行なうことによって、はじめに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  連続膜を形成し、この膜を還元処理して結晶構造の異なる $\text{Fe}_3\text{O}_4$  膜に変化させ、さらにゆるやかに酸化して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  連続膜に変化させる方法で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁性連続膜の作製を行なうものである。したがって、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  -

$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の変化過程における大きな体積変化が原因で、膜表面に細かなクラックが発生し易くなり、膜表面性が良好でなくなり、膜に欠陥ができやすいこと、また、膜組織が微細な多結晶から成っていて、ある定まった結晶面が優先配向した単結晶様の膜に比べて、磁気特性の能率がやや低下し、かつ垂直磁化膜にするのが困難であること、また、製造工程が複雑で多いことなど、問題点が多く存在していた。

これらの欠点を取り除く製造方法として、ターゲット材にスピネル型酸化鉄の粉体を圧粉成型したものを用いて、スパッタ法で直接的にスピネル型酸化鉄薄膜を得る方法も検討されている(例えば星陽一、直江正彦、電気通信学会技術研究報告, 85 巻 No. 87, 9 ページ, 1985 年)。この方法では、下地基板の材料を選ぶことによって結晶面が配向した磁性薄膜も得られるが、成膜速度が遅いことなどの欠点があり、あまり、多量生産に適した製造方法であるとは

言えないのが現状である。

そこで、本発明は、比較的低温で成膜でき、かつその成膜速度も高く、特定の結晶学的な面が優先配向しており、かつその面が下地の基板に対して垂直方向に柱状に成長して成る微細な柱状粒子を密に敷きつめた形状の膜構造をもつスピネル型酸化鉄の垂直磁化薄膜を製造する方法を提供することを目的としている。

#### 問題点を解決するための手段

上記問題点を解決するために、本発明の酸化鉄垂直磁化薄膜の製造方法は、有機鉄化合物を加熱気化した蒸気、あるいは、この蒸気に別種の有機金属化合物を加熱気化した蒸気の混合蒸気を原料ガスとし、酸素ガスを反応ガスに導んで、これらの原料ガスと反応ガスの二者の混合ガスをプラズマ励起して、化学蒸着(CVD)する方法によって、下地の基板に垂直方向に成長した密な柱状粒子からなる、特定の結晶学的な面が優先配向した膜構造をもつスピネル型酸化鉄の垂直磁化膜を作製するものである。

る。

また、膜生成条件を選ぶことにより、下地基板面に対して柱状に成長した粒子からなる膜が生成する。さらに条件を選べば、粒子の大きさやその柱状粒子の断面積等も制御でき、その柱状粒子の大きさを選ぶことによって、各柱状粒子に大きな形状磁気異方性をもたせて高密度磁気記録メディアに発展可能な垂直磁化膜にすることができる。

さらに、プラズマ励起して化学蒸着を行なうため、比較的低温で結晶性の薄膜を成膜できるので、従来のプラズマ励起を行なわない化学蒸着法による成膜のように下地基板を高温に加熱する必要がなくなり、下地基板の加熱温度を高温にすると変質してしまうような基板材料なども下地基板として使用できることになって、基板材料の種類の幅が広がることになる。したがって、より安価な材料でできた基板を用いることによって、磁気記録メディアの低コスト化をはかれる。

#### 作用

一般に化学蒸着法(CVD法)は、原料ガスと反応ガスを多量に高速で反応容器内へ流すことによって成膜速度を高くでき、かつ他の一般的な成膜法である真空蒸着法やスパッタ法による成膜の場合のように、高い真空度を必要としないという特徴がある。すなわち多量生産が容易に行なえる方法である。

本発明は上記した新規の製造方法であるので原料ガスの有機金属化合物の蒸気の流量と反応ガスである酸素ガスの流量の比や、励起に用いるプラズマ発生高周波の出力等の条件を選ぶことによって、一工程でスピネル型酸化鉄の薄膜が成膜できることになる。したがって前記した一般的な方法である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜から変成して製造する際の体積変化や結晶構造変化に原因する膜表面のマイクロクラックの発生という問題点が解決される。また、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の変成のために多くの工程が必要であるという問題点も解決され

#### 実施例

以下に、本発明の酸化鉄垂直磁化薄膜の製造方法の一実施例について図面を用いて述べる。

##### 実施例1

本実施例は、第1図に示すような製造装置を用いて行なった。本製造装置は大まかに、管状チャンバー1と、内蔵されたヒーターによって一定温度に加熱できる原料気化用バブラー2と排気ポンプ3から成っている。このバブラー2中に有機金属化合物4を入れ加熱すると有機金属化合物の蒸気が発生するが、キャリアガスとして窒素ガス5を用いてこの蒸気を管状チャンバー1内へ導入する。一方、反応ガスである酸素ガス6も同時に管状チャンバー1内へ導入されるような構造になっている。管状チャンバー1内では、キャリアガスの窒素ガスによって運ばれた有機金属化合物の蒸気と反応ガスの酸素ガスの混合ガスの吹き出し管7の正面中央部に基板加熱ヒーター9が配置されていて、その上に基板8が保持される構造になっている。

また、管状チャンバーの外側にはプラズマ発生用の高周波コイル10が設置されていて、高周波電源を用いて、管状チャンバー内を流れるキャリアガスによって導入された有機金属化合物の蒸気と酸素ガスの混合ガスをプラズマ助起できるようにしている。なお、製造装置の反応管内は常に、排気ポンプ3を用いて強制排気することによって、一定の真空度を保っている。

基板8として、膜形成面を鏡面加工した直径50mmの円板状の強化ガラス板を用い、有機金属化合物原料として鉄(III)アセチルアセトナート粉体25.0gをバブラー2の中に入れて $135 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に加熱して、キャリアガスとして水素ガスを10%含む酸素ガスを20ml/minの流量でバブラー2を通して、管状チャンバー1内に導入した。同時に反応ガスとして酸素ガスを10ml/minの流量で同チャンバー内に導入した。この際、同チャンバー1内を $1.2 \times 10^{-4}$  Torrの真空度に保持できるように排気系を調整した。高周波出力を

50Wに設定し、20分間、プラズマ助起を行ない、基板上にCVD膜を形成した。なお、基板は300°Cに加熱保持して成膜した。

この生成膜のX線回折、化学組成分析および遠赤外スペクトル測定を行ない解析して、

(111)面が基板表面に完全配向したスピネル型酸化鉄 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜であった。この膜のヒステリシスループを第2図に示した。

$\text{Fe}^{57}$ 核のメスバウア測定から、この膜は3価のみからなり室温で内部磁場が507kOeで、かつ2番目、5番目の吸収がほとんど無いことからかつスピン軸が膜面に対して完全に垂直であることもわかった。得られた磁性薄膜の断面を高分解能走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、膜面に垂直に柱状に成長した粒子でおおわれた膜構造をしており、その柱状粒子のコラム径が約450Åであることがわかった。この断面状態を第3図に示した。すなわち、本発明の方法によって、一工程で、形状磁気異方性により垂直磁化膜となった微細な柱状粒子を密に

つめた膜構造のスピネル型酸化鉄

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が得られた。

なお、有機金属化合物として、上記の鉄(III)アセチルアセトナートのかわりに、鉄(III)トリフルオロアセチルアセトナートあるいは、鉄(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナートあるいは、鉄(III)ジビバロイルメタンキレートあるいはフェロセンあるいはビニルフェロセンを用い、第1表に示す条件でプラズマ助起CVDを行なえば、柱状粒子のコラム径が約350~450Åの範囲の大きさの上述と同様の膜構造の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の垂直磁化膜が得られた。

(以下空白)

表 1

試料 番号	有機金属化合物の種類	バブラー温度 ( $^\circ\text{C}$ )	キャリアガス 流量 ( $\text{ml/min}$ )	酸素ガス流量 ( $\text{ml/min}$ )
1	鉄(III)アセチルアセトナート	135	20	10
2	鉄(III)トリアセチルアセトナート	120	10	8
3	鉄(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート	120	10	8
4	鉄(III)ジビバロイルメタンキレート	140	15	7
5	フェロセン	60	20	10
6	ビニルフェロセン	90	10	8

## 実施例 2

製造装置は、実施例 1 と同様の装置を用いた。下地基板 8 として、膜形成面を鏡面加工した実施例 1 と同形状のアルミ円板を用い、有機金属化合物原料として、鉄(Ⅲ)アセチルアセトナート粉体 25.0g をバブラー 2 の中に入れ、 $1-3.5 \pm 0.5$ ℃に加熱し、キャリアーガスとして  $5 \text{ ml/min}$  の流量の酸素ガスを用い、反応ガスとして  $3 \text{ ml/min}$  の流量の酸素ガスを用いて、これらの両者の混合ガスを管状チャンパー 1 の中に導入しながら、プラズマ励起と V D を行なった。この際、プラズマ励起の高周波出力および管状チャンパー 1 内の真空度は実施例 1 と同じ条件を逐次行なった。下地基板は  $280$ ℃に加熱保持して成膜した。

得られた生成膜について、X 線回折、化学組成分析および遠赤外スペクトル測定を行ない解析した。その結果 (100) 面が基板表面に完全配向したスピネル型酸化鉄  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜であった。この膜の X 線回折パターンを第 4 図に

示した。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  膜のメスバウアー測定から、この膜は、2 価と 3 価からなり、かつスピネル軸が膜面に対して完全に垂直であることもわかった。また、膜の断面を高分解能走査型電子顕微鏡を用いて観察すると実施例 1 の第 3 図に類似しており膜面に垂直に柱状粒子が密に林立して覆われた膜構造をしており、その一つの柱状粒子のコラム径が約  $400 \sim 450 \text{ \AA}$  であることがわかった。すなわち、本発明の方法によって、一工程で、形状磁気異方性により垂直磁化膜となった微細な柱状粒子を密につめた膜構造のスピネル型酸化鉄  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が得られた。

なお、有機金属化合物として、上記の鉄(Ⅲ)アセチルアセトナートのかわりに鉄(Ⅲ)トリフルオロアセチルアセトナート、あるいは鉄(Ⅲ)ヘキサフルオロアセチルアセトナートあるいは鉄(Ⅲ)ジビバロイルメタンキレートあるいはフェロセンあるいはビニルフェロセンを用い、第 2 表に示す条件でプラズマ励起と V D を行なえば、柱状粒子のコラム径が  $300 \sim$

$450 \text{ \AA}$  の範囲の大きさの上述と同様の膜構造の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の垂直磁化膜が得られた。

(以下空白)

第 2 表

試料 No.	有機金属化合物の種類	バブラー温度 (℃)	キャリアーガス流量 (ml/min)	酸素ガス流量 (ml/min)
1	鉄(Ⅲ)アセチルアセトナート	135	5	3
2	鉄(Ⅲ)トリアセチルアセトナート	120	4	2
3	鉄(Ⅲ)ヘキサフルオロアセチルアセトナート	120	4	2
4	鉄(Ⅲ)ジビバロイルメタンキレート	140	4	1.5
5	フェロセン	60	15	6
6	ビニルフェロセン	90	10	6.5

## 実施例 3

下地基板 8 として、膜形成面を鏡面加工した実施例 1 と同形状の強化ガラス円板を用い、製造装置は第 5 図に示す構造のものを用いて、下地基板を 300℃ に加熱保持しながら膜形成した。有機金属化合物原料として、有機鉄化合物と有機コバルト化合物の二種類を用いて行なった。有機鉄化合物として鉄(Ⅲ)アセチルアセトナートを有機コバルト化合物としてコバルトアセチルアセトナートを用いた。それぞれの原料試薬 25.0g をそれぞれバブラー 2 と 2' に入れ、異なった流量のキャリアーガスを各バブラーに通すことによって、異なった流量をもつそれぞれの原料試薬の蒸気を、配管を通して、管状チャンバー 1 に導入した。なお、バブラー内は加熱して  $135 \pm 0.5^\circ\text{C}$  に一定にして、管状チャンバー内真空度を  $1.2 \times 10^{-2}$  Torr に保ち、高周波出力 50W で一定に保持してプラズマ励起と VD を行ない成膜した。作製した各磁性膜の成膜条件を第 3 表に示した。

表 3

成膜 No	鉄(Ⅲ)アセチルアセトナート用キャリアーガス流量 (l/min)	コバルトアセチルアセトナート用キャリアーガス流量 (l/min)	反応温度 (°C)
1	10.0	2.0	10.0
2	11.5	1.5	10.0
3	10.5	1.0	9.5
4	12.0	0.5	10.5
5	12.0	0.0	10.0

得られたそれぞれの強化ガラス基板上に合成した膜について、実施例 1、2 と同様に X 線回折、化学組成分析、遠赤外吸収スペクトル測定、 $\text{Fe}^{57}$  核メスバウア測定および高分解能走査型電子顕微鏡観察を行なった結果、第 3 表の膜の構造は、全て実施例 1 の第 2 図に類似した微細な柱状粒子からなる構造を呈していた。また、結晶構造的には全て (111) 面が下地基板表面に対して平行に配向したスピネル型の  $\text{C}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  がわずかに固溶した酸化鉄  $\text{C}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  であった。磁気的にはメスバウアスペクトルの 2 番目、5 番目の吸収がほとんど見えないことから、全て垂直磁化膜であった。さらに、これらの膜について振動式磁力計を用いて室温における膜面に垂直方向と平行方向の B-H ループを調べた。各磁性膜とも、メスバウア測定の結果と同様に全て垂直磁化膜となっていることを示していた。

各合成膜の膜面に垂直方向の B-H ループから測定した垂直磁化方向の抗磁力  $H_{c1}$  の値と

それらの膜の C<sub>o</sub> 固溶度の分析結果を第 4 表に示す。この表では、成膜 No は第 3 表と対応している。

第 4 表

成膜 No	C <sub>o</sub> 固溶量 (at. %)	膜面に垂直方向の抗磁力 $H_{c1}$ (Oe)
1	8.5	2360
2	6.0	1700
3	4.3	1240
4	2.0	650
5	0	280

第 4 表から、C<sub>o</sub> 固溶量の増加と共に、合成膜の  $H_{c1}$  値が大きく増大することがわかる。すなわち、有機コバルト化合物の蒸気の流量のコントロールによって、異なった  $H_{c1}$  値をもつ垂直磁化膜を製造することができることを示しており本発明の方法で製造されたスピネル型酸化鉄垂直磁化膜が高密度磁気記録用メディア材料に発展できることの一編をみせているのも

である。

なお、有機鉄(Ⅲ)化合物については、上記の鉄(Ⅲ)アセチルアセトナートのかわりに、他の化合物、 $\beta$ -ジケトン系の鉄(Ⅲ)ヘキサフルオロアセチルアセトナートやシクロペンタジエン系のフェロセンを用いても、それらの原料を入れるバブラーの温度を制御することによって同様の $C_xFe_{3-x}O_4$ 膜が製造できた。また、有機コバルト化合物については、上記のコバルトアセチルアセトナートのかわりに、例えば $\beta$ -ジケトン系のコバルトリフルオロアセチルアセトナートやシクロペンタジエン系のコバルトセンを用いても、同様にバブラー温度をコントロールして蒸気の流量を調節すれば、上述と同様の $C_xFe_{3-x}O_4$ 膜が製造できた。

#### 実施例4

下地基板8として、実施例3と同じ強化ガラス円板を用い、同じ製造装置(第5図)を用いて、有機鉄化合物と各種の鉄以外の有機金属化

入して、プラズマ励起とVDを行なった。キャリアーガス流量は、それぞれ、鉄(Ⅲ)アセチルアセトナートの入ったバブラー2に対して $10\text{ml/min}$ とし、もう一方のバブラー2に対しては $2\text{ml/min}$ とした。他の成膜条件は、実施例3と全く同じ条件に設定した。

得られた膜については、X線回折、および高分解能走査型電子顕微鏡観察更に、 $40\text{K Oe}$ の外部磁場を用いた $Fe^{57}$ 核のメスバウア測定を行なうことによって、解析した。その結果、得られた膜の形状は、断面が実施例1の第1図に類似した微細な柱状粒子が密に林立した膜構造をしていた。また、結晶学的には、それぞれの各金属イオンが固溶したスピネル型の酸化鉄、 $Ni_xFe_{3-x}O_4$  ( $0 < x < 1$ )、 $Mn_yFe_{3-y}O_4$  ( $0 < y < 1$ )、 $Zn_zFe_{3-z}O_4$  ( $0 < z < 1$ )であり、(111)面に配向した構造を示していた。また、メスバウアスペクトルの2番目、5番目の吸収がほとんどないことから、それぞれの膜は

化合物を原料に用いて、反応ガスとして、酸素を用いて、わずかな別種の金属が固溶したスピネル型酸化鉄垂直磁化膜の製造を本発明の方法で行なった。

有機鉄化合物として鉄(Ⅲ)アセチルアセトナートを用い、もう一方の有機金属化合物として、ニッケルアセトナート、あるいは、マンガンアセチルアセトナートあるいは、亜鉛アセチルアセトナートを用いて行なった。

鉄(Ⅲ)アセチルアセトナートの入ったバブラー2は $135 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保持し、また、もう一方のバブラー2には、鉄以外の金属の有機金属化合物を入れ、それが、ニッケルアセチルアセトナートあるいはマンガンアセチルアセトナートの場合はバブラー温度を $135 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保持し、それが亜鉛アセチルアセトナートの場合バブラー温度を $115 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保持した。両方のバブラー2、2'内にキャリアーガスの窒素ガスを流入して、それぞれの原料有機金属化合物の蒸気を管状チャンバー1内に導

全て磁気的には垂直磁化膜になっていた。さらに外部磁場を加えて測定したスペクトルの解析から、Niが固溶した酸化鉄、 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 中のNi<sup>2+</sup>イオンは結晶学的にB位置(八面体位置)に入っていること、Mnが固溶した酸化鉄、 $Mn_yFe_{3-y}O_4$ 中のMn<sup>2+</sup>イオンもB位置に入っていること、Znが固溶した酸化鉄、 $Zn_zFe_{3-z}O_4$ 中のZn<sup>2+</sup>イオンはA位置(四面体位置)に入っていることがわかった。

#### 発明の効果

以上に述べてきたように、本発明の製造方法によれば容易に耐環境性に優れたスピネル型酸化鉄の垂直磁化膜を製造することが可能になる。また、原料ガスを制御すれば、鉄以外の金属イオンも容易に添加できるので、膜の磁気特性の制御もできるようになり、この垂直磁化膜は垂直磁気記録用メディア材料へ容易に発展できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例1で用いた製造装置の構造を示す構成図、第2図は本発明の一実施例



1で製造した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 垂直磁化膜のヒステリシスループ図、ただし図中で $\perp$ で示したループは膜面に垂直方向のヒステリシスループであり、 $\parallel$ で示したループは、膜面に平行方向のヒステリシスループ、第3図は本発明の一実施例1で製造した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 垂直磁化膜の断面図、第4図は本発明の一実施例2で製造した

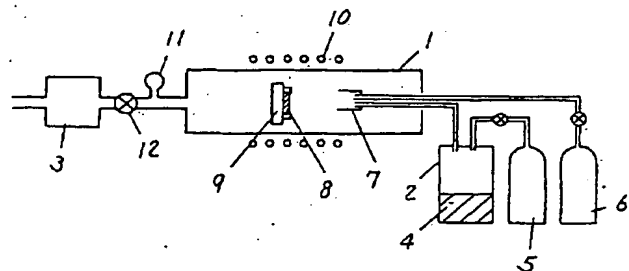
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 垂直磁化膜のX線回折パターン図、第5図は本発明の一実施例3で用いた製造装置の構成を示す構成図である。

1…管状チャンバー、2…原料気化用バブラー、3…排気ポンプ、4…有機金属化合物、5…キャリアーガスボンベ、6…反応ガスボンベ(酸素)、7…混合ガス吹き出し管、8…基板、9…基板加熱ヒーター、10…高周波コイル、11…真空計、12…真空度調整バルブ。

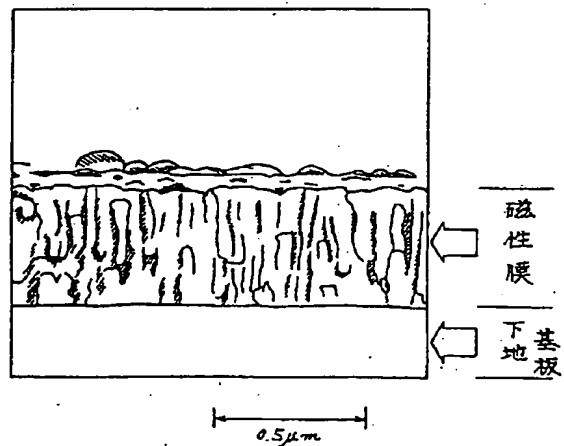
代理人の氏名 弁理士 中尾敏男 ほか1名

- 1…管状チャンバー
- 2…原料気化用バブラー
- 3…排気ポンプ
- 4…有機金属化合物
- 5…キャリアーガスボンベ
- 6…反応ガスボンベ(酸素)
- 7…混合ガス吹き出し管
- 8…基板
- 9…基板加熱ヒーター
- 10…高周波コイル
- 11…真空計
- 12…真空度調整バルブ

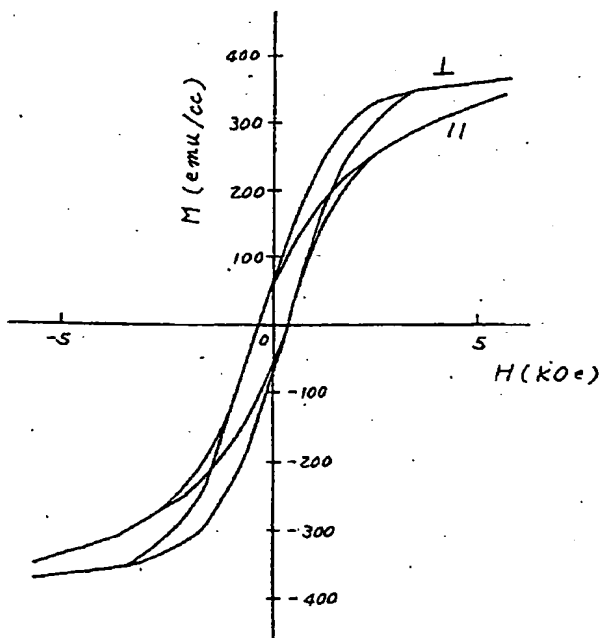
第1図



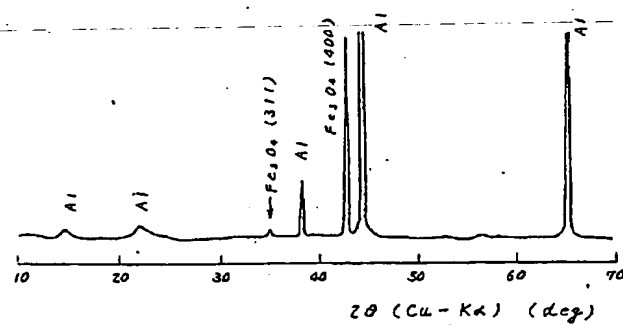
第3図



第2図



第 4 図



第 5 図

